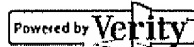


DELPHION**RESEARCH****PRODUCTS****INSIDE DELPHION**[Log Out](#)[Work Files](#)[Saved Searches](#)[My Account](#)Search: [Quick/Number](#) [Boolean](#) [Advanced](#) [Derwent](#)[Help](#)**The Delphion Integrated View: INPADOC Record**Get Now: ☒ PDF | [File History](#) | [Other choices](#)Tools: [Add to Work File](#) [Create new Work File](#)[Add](#)View: [Jump to: Top](#)[Go to: Derwent](#)[Email this to a friend](#)Title: **JP02527323B2: SERAMITSUKUSUSHOKETSUSEIKEITAIOYOBISONOSEIZOHOHO**Derwent Title: **Ceramics sintered compact, for artificial bone or tooth root - contains oxide(s) of silicon, calcium, phosphorus, sodium and magnesium** ([Derwent Record](#))Country: **JP Japan**Kind: **B2 Published registered Patent Specification** ¹ (See also: [JP63218580A2](#))Inventor: **YAMAMOTO NOBUYUKI;
HORIGUCHI YASUNOBU;
GOTO TAKESHI;**Assignee: **LION CORP**
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)Published / Filed: **1996-08-21 / 1987-03-06**Application Number: **JP1987000051783**IPC Code: **Advanced: C04B 35/16;
Core: more
IPC-7: C04B 35/16;**ECLA Code: **None**Priority Number: **1987-03-06 JP1987000051783**INPADOC Legal Status: **None** [Get Now: Family Legal Status Report](#)**High
Resolution**

Family:

PDF	Publication	Pub. Date	Filed	Title
<input checked="" type="checkbox"/>	JP63218580A2	1988-09-12	1987-03-06	CERAMIC SINTER FORMED BODY AND MANUFACTURE
<input checked="" type="checkbox"/>	JP02527323B2	1996-08-21	1987-03-06	SERAMITSUKUSUSHOKETSUSEIKEITAIOYOBISONOSEIZOHOHO
2 family members shown above				

Other Abstract: **CHEMABS 110(18)160424J DERABS C88-297271**
Info:[Nominate this for the Gallery...](#)**THOMSON**

Copyright © 1997-2007 The Thomson Corporation

[Subscriptions](#) | [Web Seminars](#) | [Privacy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact Us](#) | [Help](#)

CERAMIC SINTER FORMED BODY AND MANUFACTURE

Patent number: JP63218580
Publication date: 1988-09-12
Inventor: YAMAMOTO NOBUYUKI; HORIGUCHI YASUNOBU;
GOTO TAKESHI
Applicant: LION CORP
Classification:
- **international:** C04B35/16; C04B35/16; (IPC1-7): C04B35/16
- **european:**
Application number: JP19870051783 19870306
Priority number(s): JP19870051783 19870306

Report a data error here

Abstract not available for JP63218580

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-218580

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)9月12日

C 04 B 35/16

Z-7412-4G

審査請求 未請求 発明の数 2 (全10頁)

⑭ 発明の名称 セラミックス焼結成形体及びその製造方法

⑰ 特 願 昭62-51783

⑱ 出 願 昭62(1987)3月6日

⑲ 発 明 者 山 本 信 之 東京都江戸川区鹿骨1丁目250番地

⑳ 発 明 者 堀 口 恭 伸 千葉県鎌ヶ谷市東初富5-27-4

㉑ 発 明 者 後 藤 剛 神奈川県川崎市麻生区王禅寺2724番20号

㉒ 出 願 人 ライオン株式会社 東京都墨田区本所1丁目3番7号

㉓ 代 理 人 弁理士 中 村 稔 外5名

明 細 書

1. 発明の名称 セラミックス焼結成形体及び
その製造方法

2. 特許請求の範囲

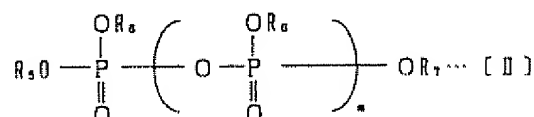
- (1) SiO₂含量が20～70重量%、CaOとP₂O₅を含有し原子比Ca/Pが1.0～5.7、SiO₂、P₂O₅及びCaOの合計含有量が70重量%以上であり、かつNa₂O及びMgOの含有量がそれぞれ2重量%未満、0.9重量%未満であることを特徴とするセラミックス焼結成形体。
- (2) アパタイト結晶を含む特許請求の範囲第(1)項記載のセラミックス焼結成形体。
- (3) SiO₂含量が20～70重量%、CaOとP₂O₅を含有し原子比Ca/Pが1.0～5.7、SiO₂、P₂O₅及びCaOの合計含有量が70重量%以上であり、かつNa₂O及びMgOの含有量がそれぞれ2重量%未満、0.9重量%未満であるセラミックス焼結成形体を製造するにあたり、一般式〔I〕：

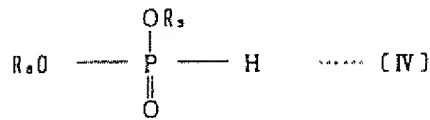
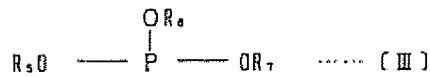


(式中、R₁～R₄はそれぞれ水素又はC_xH_{2x+1}(OC₂H₅)_y-(但しxは1～5、yは0～10である)で示される基であり、R₁～R₄のすべてが水素であることはない。nは0～20である。)

で表わされるケイ酸エステル少なくとも1種を、リン化合物及びカルシウム化合物の存在下でゲル化させ、該ゲルを乾燥後、成形、焼結させることを特徴とするセラミックス焼結成形体の製造方法。

- (4) リン化合物が一般式〔II〕、〔III〕又は〔IV〕：





(式中、 $\text{R}_3 \sim \text{R}_9$ はそれぞれ水素、炭素数 1～5 のアルキル基、フェニル基又は炭素数 7～10 のアラルキル基であり、 m は 0～10 である。)

で表わされる少なくとも 1 種の化合物である特許請求の範囲第(3)項記載の製造方法。

(5) カルシウム化合物が、カルシウム塩又は一般式 [V] :



(式中、 R_{10} は炭素数 1～5 のアルキル基を示す。)

で表わされる少なくとも 1 種の化合物である特許請求の範囲第(3)項記載の製造方法。

タイト結晶における原子比 Ca/P は約 1.67 であるので、アパタイト結晶を多く含むためには、この組成に近いことが望ましい。しかし、従来知られている SiO_2 、 P_2O_5 、 CaO を基本成分とするガラスは、 Ca/P が 5.7 以下では充分ガラス化しないために均一な組成物が得られなかった。そこで、 Ca/P 比をアパタイト結晶組成に近づけたガラスセラミックスをつくるために、特開昭 57-191252 号では MgO を 1～7% 添加し、又、特公昭 51-8970 号では MgO 2.9～3.0 重量%と Na_2O 2.7～2.0 重量%とを添加しているが、 CaO が MgO や Na_2O で置換されるためアパタイト結晶量が減少したり、強度向上に寄与するケイ酸カルシウム系結晶が減少して強度が低下したり、さらに Na_2O の添加により焼結体の化学的安定性を悪くするといった問題点がある。

[発明が解決しようとする問題点]

従って、本発明は、すぐれた強度を有し、かつ生体適合性に極めてすぐれたセラミックス焼結成形体及び該焼結成形体の製造方法を提供すること

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、生体適合性があり、人工歯根や人工骨などに幅広く利用できるセラミックス焼結体に関するものである。

[産業上の利用分野]

人工歯根や人工骨用材料として SiO_2 、 P_2O_5 及び CaO を基本成分とする種々のガラスセラミックスが知られている。例えば、特開昭 57-191252 号公報には、少なくとも 90% 以上が MgO 1～7%、 CaO 42～53%、 SiO_2 22～41% 及び P_2O_5 10～27% からなり、不純物が 10% 以下よりなる組成を有し、多数のアパタイト及びウォラストナイト微結晶がガラス中に分散した構造を有する人工骨用結晶化ガラスが開示され、特公昭 51-8970 号公報には、 SiO_2 、 P_2O_5 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 及び CaO を基本成分とし、場合により更にフッ素を含有するガラスセラミックスが開示されている。そして、これらの組成には、生体への適合性に関与するアパタイト結晶が含まれている。アパ

を目的とする。

[問題点を解決するための手段]

本発明は、 CaO が強度向上に寄与するケイ酸カルシウム成分 (CaO 、 SiO_2) として機能するので、 Ca と P の原子比 Ca/P を 1.0～5.7 の範囲にし、かつ SiO_2 、 Na_2O 、 MgO の量を特定の範囲にするとすぐれたセラミックス焼結体を得られること、及び該焼結体を製造するにあたりゾルゲル法を用いると一層すぐれたセラミックス焼結成形体を得られるとの知見に基づいてなされたのである。

すなわち、本発明は、 SiO_2 含量が 20～70 重量%、 CaO と P_2O_5 とを含有し原子比 Ca/P が 1.0～5.7、 SiO_2 、 P_2O_5 及び CaO の合計含有量が 70 重量%以上であり、かつ Na_2O 及び MgO の含有量がそれぞれ 2 重量%未満、0.9 重量%未満であることを特徴とするセラミックス焼結成形体を提供する。

本発明のセラミックス焼結成形体では、 SiO_2 含量が 20～70 重量% (以下%と略称する。)、好ましくは 30～40% とする。つまり、20% 未満では焼結体の強度が不十分となってしまう、

70%を越えるとアパタイト等のリン酸カルシウム系結晶の量が少なくなり、 SiO_2 由来の結晶量が増大してしまうからである。

CaとPの原子比Ca/Pは、1.0～5.7、好ましくは1.5～3.7であり、この比が1.0未満だと、メタリン酸カルシウムやピロリン酸カルシウムが生成し、又5.7を越えるとアパタイト系結晶量が少なくなってしまう。本発明では、上記3成分である SiO_2 、CaO、 P_2O_5 の合計含有量が70%以上、好ましくは90%以上である。又、CaO、 P_2O_5 の含有量は上記条件を満たす限り任意の量とすることができるが、CaOを10～70%、 P_2O_5 を5～40%とするのがよい。

本発明では、さらに、 Na_2O を2%未満、 HgO を0.9%未満、好ましくは両者を実質的に含有しないのがよい。つまり、 Na_2O の量が2%を越えるとセラミックス焼結成形体の強度が低下し、生体中の溶解度が増加して好ましくなく、 HgO の量が0.9%を越えるとケイ酸マグネシウム系結晶が析出しやすくなってしまう。

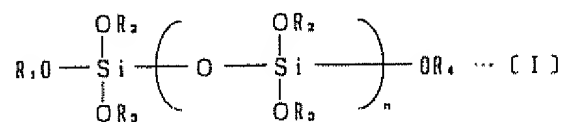
ロリン酸カルシウム、メタリン酸カルシウムを少量含有してもよい。一方、アモルファス成分としては、アモルファスリン酸カルシウム、アモルファスケイ酸カルシウム、アモルファスシリカ、アモルファスケイリン酸カルシウムなどの SiO_2 、 P_2O_5 、CaO 3成分のうちの単独もしくは複合して形成されたアモルファス成分を含む。本発明では上記各種の結晶のうち、アパタイト結晶を多く含むことが重要である。

本発明のセラミックス焼結成形体は上記した組成を有する限り任意の方法で製造できるが、ゾルゲル法により製造するのがよい。すなわち、従来、ガラスは熔融法やVAD (Vapor-Phase Axial Deposition法)により製造されガラスセラミックスはそれらガラスを結晶化処理して得られているが、ゾルゲル法によれば、低温で合成できること、高純度のものが得られること及び熔融法におけるようにガラス化の範囲の制約を受けないという利点があるからである。

具体的には、一般式〔I〕：

本発明では、上記成分に加えて、30%以下の量で ZrO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 Y_2O_3 、 SiC 、 Si_3N_4 、 AlN 等の1種又は2種以上の混合物を添加することができる。さらに塩酸、フッ化水素酸、ケイフッ化水素酸、塩化カルシウム及びフッ化カリウムなどのハロゲン化物、硫化亜鉛などの硫化物及び La_2O_3 、 CeO_2 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 Li_2O 、 SrO 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 Ag 、 Au 、 Pt 、 Pd 及び Ph などの核形成剤を0～10%添加することができる。

本発明のセラミックス焼結成形体は上記組成を有するが、その結晶構造は、結晶成分及びアモルファス成分とから構成される。ここで結晶成分としては、生体への適合性に寄与するアパタイト（ヒドロキシアパタイト、酸素アパタイト、炭酸アパタイト、フッ素アパタイト、塩素アパタイト）、リン酸三カルシウム（TCP）などのリン酸カルシウム系結晶を含有し、焼結体の強度に寄与するウォラストナイト（ $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ）を含有するのが好ましい。またその他の結晶として SiO_2 系結晶（クリストバライト、クォーツ、トリジマイト）やピ

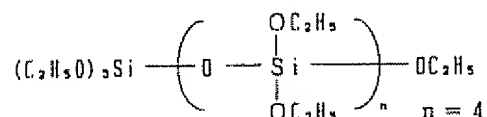


（式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ はそれぞれ水素又は $\text{C}_x\text{H}_{2x-1}(\text{OC}_2\text{H}_5)_y$ （但し x は1～5、 y は0～10である）で示される基であり、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ のすべてが水素であることはない。 n は0～20である。）

で表わされるケイ酸エステル少なくとも1種を、リン化合物及びカルシウム化合物の存在下でゲル化させ、該ゲルを乾燥後、成形、焼結させることを特徴とするセラミックス焼結成形体の製造方法によるのがよい。

ここで、一般式〔I〕で表わされるケイ酸エステルとしては、式〔I〕において、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ が CH_3 、 C_2H_5 、 $n\text{-C}_3\text{H}_7$ 、 $\text{iso-C}_3\text{H}_7$ 、 $n\text{-C}_4\text{H}_9$ 、 $\text{-C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ であるのが好ましく、これらのうち特に好ましくは $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ が同一の基であるのが好ましい。又、本発明では $n=0$ のものが好ましいが、 n が1～

10の縮合体も好ましい。一般式〔I〕で表わされるケイ酸エステルを具体的に示すと、ケイ酸メチル、ケイ酸エチル、ケイ酸n-プロピル、ケイ酸イソプロピル、ケイ酸n-ブチル、ケイ酸2-メトキシエチル、これらの2~10量体等があげられる。これらのうち、ケイ酸エチル $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ はエチルシリケート28、ケイ酸エチルの平均5モル縮合物：



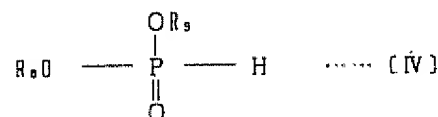
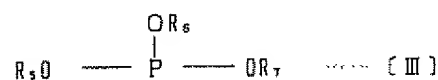
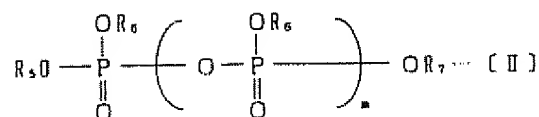
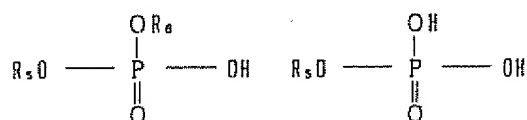
は、エチルシリケート40としてコルコート社より容易に入手し得る。

本発明では、混合液中のケイ酸エステルの濃度は任意であるが、 SiO_2 として0.1~70重量%、好ましくは10~40%となるようにするのがよい。

上記製造方法において用いるリン酸化合物としては、一般式〔II〕、〔III〕又は〔IV〕：

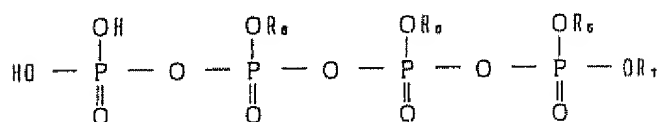
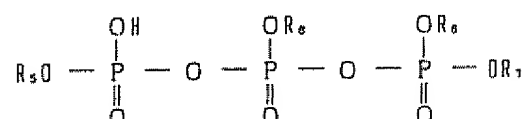
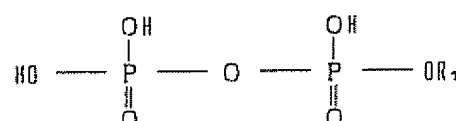
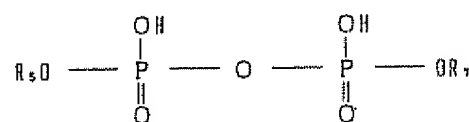
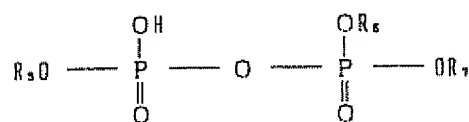
であるリン酸エステルやすべて水素であるリン酸及びその縮合物、アルキル基と水素両方を含む部分エステルのいずれも使用可能である。又、一般式〔III〕、〔IV〕で表わされる亜リン酸自体及び亜リン酸エステルとしては、式〔III〕、〔IV〕において、アルキル基としては、炭素数1~4のものが好ましく、フェニル基、ベンジル基も好ましい。好ましい化合物として、具体的には、一般式〔III〕、〔IV〕において、 $\text{R}_5 \sim \text{R}_7$ がメチル、エチル、iso-プロピル、n-プロピル、n-ブチル、フェニル及びベンジルのものが好ましい。

本発明においては、上記各種リン化合物のうち式〔II〕の化合物において $\text{R}_5 \sim \text{R}_7$ の少なくとも1つは水素であるが、すべてが水素ではない化合物が最も好ましい。具体的には以下の化合物があげられる。



(式中、 $\text{R}_5 \sim \text{R}_7$ はそれぞれ水素、炭素数1~5のアルキル基、フェニル基又は炭素数7~10のアラルキル基であり、mは0~10である。)

で表わされる少なくとも1種の化合物を用いるのがよい。ここで式〔II〕のリン酸エステルとしては、上記式〔II〕において、 $\text{R}_5 \sim \text{R}_7$ のアルキル基として、炭素数1~4のものが好ましく、フェニル基、ベンジル基も好ましい。又、mは0~4が好ましい。尚、 $\text{R}_5 \sim \text{R}_7$ がすべてアルキル基



などの1種又は2種以上の混合物があげられる。ここで上記式中、 $\text{R}_5 \sim \text{R}_7$ は、式〔II〕の R_5

～R₁と水素を除いた以外は同じものである。

上記リン酸エステルは、対応するリン酸エステルを部分加水分解する方法、対応するリン酸にアルコールを加えてエステル化する方法及び5酸化リンをアルコールと反応させた後に加水分解する方法などにより容易に得ることができる。

本発明のもう1つの必須成分としてはカルシウムイオンがあげられ、該イオンを形成する物質としてカルシウム塩又はこれらのアルコキシドを用いるのが好ましい。これらは、生体活性ガラスやガラスセラミックスをつくるためにはCaの添加が必要だからであり、Ca(OR)₂(式中、Rは炭素数1～5のアルキル基である。)、硝酸カルシウム、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、水酸化カルシウム、クエン酸水素カルシウム、クエン酸カルシウム、シュウ酸カルシウム等を用いるのが好ましい。

これらカルシウム成分の製造法のうち、硝酸カルシウム、酢酸カルシウム、塩化カルシウム等の水溶性塩が特に好ましい。

等を示す。

ゲル化反応時のpH

本発明はリン成分とカルシウム成分が相溶し、均一なゲル化をおこす酸性又は中性で行うことが必要であり、好ましくはpH4以下である。

本発明で用いるリン成分のうちリン酸、リン酸部分エステル、亜リン酸、亜リン酸部分エステルは、酸であるからpH調整用物質を改めて添加する必要はないが、液のpHを酸性にするのに、塩酸、硝酸、硫酸等の鉱酸及び酢酸、クエン酸、乳酸等の有機酸を用いるのがよい。又、リン酸エステル、亜リン酸エステルは上記酸性物質を添加するのが好ましい。液のpHはゲル化まで同一でもよいし、ゲル化を促進させるため、ケイ酸エステルが部分的に加水分解したのちpHを上昇させてもよい。そのためにはアンモニア水、アミン類、ホルムアミド等のアルカリを添加してpHを上昇させることができる。

反応溶媒

上記ケイ酸エステル及びリン成分及びカルシウ

さらに、本発明では、上記構成元素以外にゲルの構成酸化物となりうる元素を添加することができる。具体的には、Al、Zr、Ti、B等、であり、これらは、アルカリ土類金属と同様に金属アルコキシドでも可溶性塩の形で使用できる。これらのうち、Al(OR)₃、Zr(OR)₄、Ti(OR)₄、B(OR)₃、が好ましく、ゲルの構成元素をすべて酸化物に換算したときの酸化物の総量に対して、これらを酸化物の換算で0～30重量%の量で使用するのがよい。また、ゲル化前の調製溶液にZrO₂、Al₂O₃、ムライト、β-ウオラストナイト、ヒドロキシアパタイト、SiC、Si₃N₄、AlN等の微粒子又はウィスカーを添加、分散後ゲル化させてもよい。これらの微粒子又はウィスカーは0～30%の量で使用するのがよい。

本発明では、これらの原料を用い、最終的に得られるセラミックス焼結成形体が上述した範囲の組成となる量で使用される。そして、ケイ酸エステルのゲル化をリン化合物、カルシウム化合物などの存在下で行うのである。次にゲル化反応条件

μ成分を溶解するための溶媒としては、水、メタノール、エタノールなどのアルコール及びこれらの混合物があげられる。ここでの水の量をケイ酸エステルに対して1～15倍モル程度とすると加水分解が良好に進行するので好ましい。

ゲルの具体的製造法

本発明では、上記成分を用い、例えば次の方法により多成分ゲルを製造する。

- (i) ケイ酸エステルにリン化合物を加え、ケイ酸エステルを部分的に加水分解した後、カルシウム化合物を加え、ゲル化を完了させる。
- (ii) ケイ酸エステルを部分的に加水分解した後、リン化合物を加え、次いでカルシウム化合物を加えてゲル化を完了させる。
- (iii) ケイ酸エステルにカルシウム化合物を加え、ケイ酸エステルを部分的に加水分解した後リン化合物を加え、ゲル化を完了する。
- (iv) ケイ酸エステルを部分的に加水分解した後、カルシウム化合物を加え、次いでリン化合物を加えてゲル化を完了する。

(v) リン化合物とカルシウム化合物との溶液にケイ酸エステルを加えてゲル化させる。

(vi) ケイ酸エステルとリン化合物とカルシウム化合物を同時に加えてゲル化させる。

上記加水分解及び重縮合によるゲル化は室温で行うことができるが、加熱してもよい。尚、加熱する場合であって溶媒の沸点以上にする場合にはオートクレーブ等を用い、加圧下で加水分解及び重縮合を行なってもよい。

焼結成形体の製造

ゾルゲル法でガラスを製造する方法として、ゲルから、蒸発速度をコントロールして乾燥を行い割れない乾燥ゲルをつくり、それをそのまま焼成する方法がシリカガラス等で一般に用いられているが、本発明の多成分ゲルでは、ゲルにクラックを生じさせずに乾燥ゲルをつくることは困難であり、また、ヒビワレをおこすことなく、焼成することはさらに困難である。従って、焼結体を得るためには、乾燥ゲルを粉末化し、熱処理後、成形、焼結する方法が好ましい。

(HIP)するか、又は常圧焼結したものをさらに熱間等方圧プレス処理をする。

本発明では、さらに1150℃以上の高温加熱でアパタイト結晶がリン酸三カルシウム(TCP)へ分解する傾向を防止し、かつ焼結温度をあげてアパタイトの焼結密度をあげてもアパタイトが分解しないように、ハロゲン化物を添加するのがよい。具体的には、焼結する前の原料粉の製造過程にハロゲン化物を添加することにより、ヒドロキシアパタイトの分解がおさえられ、アパタイト結晶を持った焼結体を得られやすくなるからである。添加するハロゲン化物は塩化物又はフッ化物が特に好ましく、具体的には塩酸、塩化カルシウム、フッ化水素酸、ケイフッ化水素酸、フッ化カルシウム等である。

添加方法は、ゲル化前の溶液に加えても良いし、ゲルをハロゲン化物溶液に含浸後乾燥しても良いし、乾燥粉末又は、熱処理粉末をハロゲン化物溶液で再処理しても良くハロゲン化物の添加量は、酸化物換算したときの全重量に対してハロゲンイ

乾燥

0～200℃、常圧、又は減圧下で乾燥する。湿潤ゲルを粉碎後、乾燥してもよく、乾燥後粉碎してもよい。

熱処理

Si、P、Ca原子上の残存アルコキシ基を除去し、ゲルの縮重合反応をさらにすすめ、構成成分間の反応をほぼ完結させるために、200～1000℃で、好ましくは400～800℃の熱処理を行う。つまり、200℃未満での処理では、効果が充分でなく、1000℃を越えると、結晶化が促進され、焼結性が悪くなるからである。

成形、焼結

次の(i)～(iii)の方法で行うことができる。

- (i) 熱処理粉を一軸プレス、冷間等方圧プレス(CIP)で成形後、800～1300℃で常圧焼結する。
- (ii) 熱処理粉をホットプレスにより800～1300℃で焼結する。
- (iii) 成形した熱処理粉を直接熱間等方圧プレス

オンとして0.003～3%程度が好ましい。

〔発明の効果〕

本発明によれば生体適合性にすぐれ、かつ強度が高いセラミックス焼結体が提供される。

従って、本発明の焼結体は、人工歯根、人工骨等幅広く利用できる。

次に実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

〔実施例〕

実施例1

ケイ酸エステルとリン化合物及びケイ酸エステルに対して10倍モル量の水を混合し、45℃で激しく攪拌した。1時間後にさらに硝酸カルシウムの50%水溶液を加え攪拌し、均一溶液を得た。用いたケイ酸エステルとリン化合物の種類及び3成分の仕込み比を酸化物換算して表-1に示す。

次に、得られた溶液を密封して45℃に1夜間静置してゲル化させた。容器のフタを解放してゲルを1週間、45℃で乾燥させた。この乾燥ゲルを粉碎して粉末状とし、20℃/hrの速度で500

てまで昇温し、500℃に10時間保持して熱処理しさらに熱処理粉をボールミルで湿式粉碎後、成形しホットプレスで1200℃、1時間焼結させた。

得られた焼結成形体の組成分析を蛍光X線で調べたところ仕込み組成と一致し、 Na_2O 、 MgO は検出されなかった。次に得られた焼結体から $3 \times 4 \times 30 \text{ mm}$ の角柱を作成し、表面研磨後、三点荷重方式により曲げ強度を測定した。結果をまとめて表-1に示す。

表 - 1

	本 発 明 品						比 較 例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
組成比*								
$\text{SiO}_2/\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$	46/38/16	27/51/22	58/31/11	55/27/17	38/48/14	40/46/13	41/25/34	50/43/7
Ca/P^{**}	3	3	3.5	2	4.5	1.7	0.9	8
ケイ酸エステル	ケイ酸エチル	ケイ酸エチル	ケイ酸エチル	エチルシリケート 40	ケイ酸エチル	ケイ酸メチル	ケイ酸エチル	ケイ酸エチル
リン成分	リン酸モノエチル +リン酸ジエチル (50/50)	亜リン酸トリエチル	オルトリン酸	リン酸モノエチル +リン酸ジエチル (50/50)	リン酸モノエチル +リン酸ジエチル (50/50)	オルトリン酸	オルトリン酸	オルトリン酸
析出結晶	アパタイト ウォラストナイト	アパタイト ウォラストナイト	アパタイト ウォラストナイト	アパタイト	アパタイト ウォラストナイト	アパタイト リン酸三カルシウム	クリストバライト ピロリン酸カルシウム	ウォラストナイト
7θ位のX線回折 ピーク強度 (CPS)	1150	1360	1000	1240	800	1300	0	0
曲げ強度 (kg/cm^2)	2000	1700	2200	1500	1800	1300	1000	1500

* 重量比 ** 原子比

表-1より明らかなように、本発明品はいずれも高い曲げ強度を示しており、いずれの材料も骨との間に化学結合を生じさせるのに重要な役割を果たすアパタイト結晶を多量に含んでいた。

一方、比較例はアパタイト結晶がほとんど析出していなかった。

実施例2

ケイ酸エステルとしてケイ酸エチルを用い、他は表-2に示す条件以外は、実施例1と同様にし、ゲル化及び熱処理を行った。

次に、得られた熱処理粉をボールミルで湿式粉碎後、冷間等方圧プレスにより成形し、1200℃で常圧焼結を行った。析出結晶を表-2に示す。リン酸化合物としてオルトリン酸に比べてリン酸の部分エステルを用いた方が選択性が良くアパタイト結晶が多く析出した。

表-2

	水 発 明 品			
	7	8	9	10
組成	SiO ₂	45	45	46
	CaO	34	34	38
	P ₂ O ₅	21	21	16
重量比	MgO	0	0	0
	H ₂ O	0	0	0
	Ca/P**	2.0	2.0	3.0
リン成分	リン酸モノエチル + リン酸ジエチル (50/50)	リン酸	リン酸モノエチル + リン酸ジエチル (50/50)	リン酸
析出結晶	アパタイト	アパタイト リン酸三カルシウム ヒドロリン酸カルシウム ウォラストナイト	アパタイト ウォラストナイト	アパタイト リン酸三カルシウム ウォラストナイト
アパタイトのX線回折ピーク強度 (CPS)	1200	400	1100	600

* 重量比 ** 原子比

実施例3

ケイ酸エチル83.3gとリン酸モノエチルとリン酸ジエチル混合物(50/50)23.6gと水又は0.76モル/lの塩酸水95gを混合し室温で攪拌した。1時間後硝酸カルシウムの50%水溶液168.7gを加えてさらに攪拌した。この溶液を密封して45℃に1夜間放置することによりゲル化させた。これらのゲルのSiO₂/CaO/P₂O₅の重量比は37/44/19である。これらのゲルを容器のふたを開放して1週間45℃で乾燥させた。その後粉碎した乾燥ゲル粉末を20℃/hr、800℃まで昇温し、3時間保持を行うことにより熱処理した。

さらに熱処理粉をボールミルで湿式粉碎後、冷間等方圧プレスにより成形し、1100℃、1150℃、1200℃で常圧焼結を行った。析出結晶を表-3に示した。水を使用した場合には、1150℃頃からアパタイトがリン酸三カルシウムへ分解しはじめるのに対し、塩酸水を使用した場合は、1200℃において、析出結晶はアパタイトと

ウォラストナイトのみであり、アパタイトのリン酸三カルシウムへの分解はほとんどみられなかった。

表-3

焼結温度(℃)	1100	1150	1200
水使用	アパタイト ウォラストナイト	アパタイト リン酸三カルシウム ウォラストナイト	リン酸三カルシウム ウォラストナイト
塩酸水使用	アパタイト ウォラストナイト	アパタイト ウォラストナイト	アパタイト ウォラストナイト

実施例4

加水分解水として水を使用し、ゲル化前の溶液に冷却しながら10%フッ化水素水溶液を2.4g添加した以外は実施例3と同様の実験を行った。熱処理粉を1200℃で常圧焼結を行ったところ析出結晶はアパタイトとウォラストナイトのみであり、アパタイトのリン酸三カルシウムへの分解はほとんどみられなかった。

実施例5

加水分解水として水を使用し、実施例3と同様

手続補正書

昭和 年 63 4 26 日

特許庁長官 小川 邦夫 殿

に使用する水の代わりに0.17モル/lの塩酸水を用いた。成形後、1200℃で常圧焼結を行ったところ析出結晶はアパタイトとウォラストナイトのみであり、アパタイトのリン酸三カルシウムへの分解はほとんどみられなかった。

比較例3

アモルファスシリカ粉末30gと第2リン酸カルシウムの2水塩24.4gと炭酸カルシウム28.7g ($\text{SiO}_2/\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 46/38/16$ に相当)を混合し1000℃で仮焼後、仮焼粉を1600℃、1時間で溶融を試みたところ、不融物が残る均一な融液を得ることはできなかった。

1. 事件の表示 昭和62年特許願第51783号

2. 発明の名称 セラミックス焼結成形体及びその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

名称 (676) ライオン株式会社

4 代理人

住 所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号
電話(代) 211-6741

氏 名 (5995) 弁理士 中 村



5. 補正命令の日付 自 発

6. 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

方式
審査

- (1) 明細書第11頁下から5～4行目の“0.1～
・ ・ ・ 40%”を「0.1～40重量%、好まし
くは2～30%」と訂正する。
- (2) 同書同頁下から2行目の“リン酸化合物”を
「リン化合物」と訂正する。
- (3) 同書第24頁の表-1を次の通り訂正する。

表 - 1

	本 発 明 品						比 較 例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
組成比* SiO ₂ /CaO/P ₂ O ₅	46/38/16	27/51/22	58/31/11	56/27/17	38/48/14	35/37/28	41/25/34	50/43/7
Ca/P**	3	3	3.5	2	4.5	1.7	0.9	8
ケイ酸エステル	ケイ酸エチル	ケイ酸エチル	ケイ酸エチル	エチルシリケート40	ケイ酸エチル	ケイ酸メチル	ケイ酸エチル	ケイ酸エチル
リン成分	リン酸モノエチル +リン酸ジエチル (50/50)	亜リン酸 トリエチル	オルトリン酸	リン酸モノエチル +リン酸ジエチル (50/50)	リン酸モノエチル +リン酸ジエチル (50/50)	オルトリン酸	オルトリン酸	オルトリン酸
析出結晶	アパタイト ウーラストナイト	アパタイト ウーラストナイト	アパタイト ウーラストナイト	アパタイト	アパタイト ウーラストナイト	アパタイトリン酸 三カルシウム	クリストバライト ピロリン酸カルシウム	アパタイト ウーラストナイト
アパタイトの X線回折ピーク 強度〔CPS〕	1150	1360	1000	1240	800	1300	0	100
曲げ強度 (kg/cm ²)	2000	1700	2200	1500	1800	1300	1000	1500

*重量比

**原子比